

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-92404

(43) 公開日 平成8年(1996)4月9日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 J 9/02	C F F			
C 0 8 G 18/08	N G N			
18/48	N E A			
77/14	N U G			
C 0 8 J 9/14	C F F			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平6-257620

(22) 出願日 平成6年(1994)9月27日

(71) 出願人 000230331

日本ユニカー株式会社

東京都千代田区大手町2丁目6番1号

(72) 発明者 安藤 英治

神奈川県横浜市鴨志田町533 グリーンヒ

ル鴨志田東3-205

(72) 発明者 向野 虎彦

神奈川県川崎市多摩区三田2-5-9

(72) 発明者 大藤 雄男

神奈川県横浜市瀬谷区二ツ橋町103-43

(74) 代理人 弁理士 専 経夫 (外1名)

(54) 【発明の名称】 軟質ポリウレタンフォーム、その製法および整泡剤

(57) 【要約】

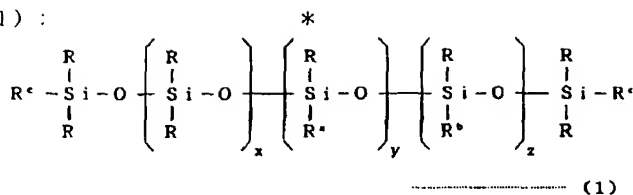
【構成】 ケイ素原子に直接結合するポリオキシアルキレン部分の末端の全てがエポキシ基であるか、一部がエポキシ基で残りがアルコキシ基またはアセトキシ基であるポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を整泡剤として用いる軟質ポリウレタンフォームの製法、製造されたウレタンフォームおよび前記整泡剤。

【効果】 高品質で通気性の低い軟質ポリウレタンフォームを広いプロセスレンジで容易に安定して製造することができる。得られるウレタンフォームは圧縮強度、耐衝撃性、柔軟性に優れ、緩衝剤、吸音材、シーリング材、気体や液体の濾過材等として好適である。

Applicants: Takahiro Tanaka
Title: Low Air-Permeability Flexible
Polyurethane Foam Block, and...
U.S. Serial No. not yet known
Filed: July 23, 2003
Exhibit 10

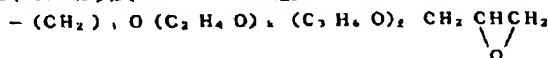
【請求項1】 次式(1)：

?



※【化2】

※10



★機置換基を表し、R' は次式：



20

30

40

40

50

【０００３】例えば、原料として高反応性のポリオールまたはイソシアネートを使用すること、硬化触媒を増加すること、架橋剤を使用すること等が提案されたが、これらの方法では、フォームが安定的に得られないか、または得られたとしてもプロセスレンジが極端に狭くなるという問題がある。

【 0 0 0 4 】 また、特公平 3 - 3 3 7 5 6 号公報に開示されているように、第 1 工程として独立気泡ポリウレタンフォームを作り、次いで第 2 工程としてクラッシングで通気性の低いフォームを得る方法がある。しかしながら、この方法は 2 つの工程を必要とする上、フォームが裂断するなど不利な点が多い。

【0005】さらに、特公平5-8211号公報ではポリオキシアルキレン部分の末端が水酸基であるポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体を使用する方法が提案されているが、プロセスレンジが狭いため、高品質のポリウレタンフォームを安定して製造するのが困難であるという欠点があった。また、このようなポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体は、その製造の際に水酸基どうしの縮合反応が起こりやすく、安定した物性の整泡剤を製造するのが困難である。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような状況を考慮してなされたものであり、高品質で通気性の低い軟質ポリウレタンフォームを安定して製造できる整泡剤、該整泡剤を用いて得られる軟質ポリウレタンフォームおよびその製造方法の提供を課題とする。

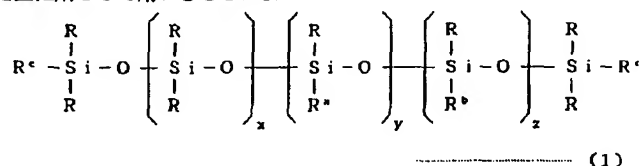
[0 0 0 7]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題について鋭意検討した結果、ポリオキシアルキレン部分の末端の全てがエポキシ基であるか、もしくは一部がエポキシ基で残りがアルコキシ基またはアセトキシ基であるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体は容易に製造でき、これを整泡剤として用いることによ

り、広いプロセスレンジにおいて高品質で通気性の低い軟質ポリウレタンフォームを製造できることを見出し、さらに検討した結果本発明に至った。

【0008】従って、本発明は、次式(1)：

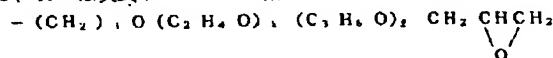
【化3】



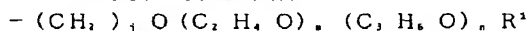
(1)

【式中、Rは同一または相異なる炭素原子数1ないし18の1価の炭化水素基を表し、R^aは次式：

※



【式中、iは1ないし18の整数を表し、kおよびlは0または正数で、かつk+l≥1である】で表される有★



【式中、R¹は水素原子、1価の炭化水素基またはアシル基を表し、jは1ないし18の整数を表し、mおよびnは0または正数で、かつm+n≥1である】で表される有機置換基を表し、R²は上記R、R^aまたはR^bのいずれかに定義された意味を表し、そしてx、yおよびzは0または正数であるが、ただしyが0の場合はR²はR^aに定義された意味を表し、R²が上記R^aまたはR^bのいずれかに定義された意味を表す場合は、R¹が水素原子であるポリオキシアルキレン基の数はy+z+2の10%以下であり、R²が上記Rに定義された意味を表す場合は、R¹が水素原子であるポリオキシアルキレン基の数がy+zの10%以下である】で表される化合物からなる軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤に関する。

【0009】本発明の軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤は上記式(1)で表されるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体からなる。式(1)中、Rは同一または相異なる炭素原子数1ないし18の1価の炭化水素基（例えばアルキル基、フェニル基、アルキルフェニル基、ナフチル基、シクロヘキシル基、トリフロロプロピル基、クロロプロピル基等）を表すが、好ましくはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基等の直鎖または分岐したアルキル基であり、特に好ましくはメチル基である。上記R^b基中のR¹は水素原子、1価の炭化水素基、例えば上記Rに対して列挙した基、またはアシル基から選択されるが、メチル基、エチル基またはブ

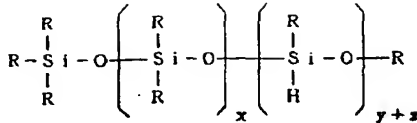
★機置換基を表し、R^bは次式：

チル基が好ましい。上記式中、iおよびjはいずれも1ないし18の整数であり、好ましくは2ないし5、特に好ましくは3である。また、k、l、mおよびnはそれぞれ0または正数で、かつk+l≥1、m+n≥1であるが、それぞれ0～50の範囲が好ましい。さらに、xは0～200、yとzは1～20であることが好ましい。また、R²は上記R、R^aまたはR^bのいずれかに定義された意味を表すが、ただしyが0の場合はR²はR^aに定義された意味を表す。なお、zが0の場合はR²はR^bに定義された意味を表すことが好ましい。

【0010】上記式(1)で表されるポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体のポリオキシアルキレン部分の末端は、上記のように全てがエポキシ基であるか、一部がエポキシ基で残りがアルコキシ基またはアセトキシ基である。どちらの化合物を整泡剤として用いても、十分に広いプロセスレンジで安定して通気性の低い軟質ポリウレタンフォームを得ることができ有用であるが、後者の化合物（すなわち、ポリオキシアルキレン部分の末端の一部のみがエポキシ基であるもの）が前者の化合物に比べ、プロセスレンジが広がるのでより好ましい。その理由の詳細は不明ではあるが、ポリオキシアルキレン基末端の全てがエポキシ基でなくとも、通気性を低くするのに十分なだけ架橋するので、ポリオキシアルキレン基末端の一部をアルコキシ基やアセトキシ基などの反応性の低い官能基とした方が、より架橋反応が穏やかになり、プロセスレンジを広げる効果が大きいものと推察される。

【0011】本発明の(1)式で表される化合物は、それ自体公知の変性ポリシロキサン類製造法により容易に製造することができる。例えば次式：

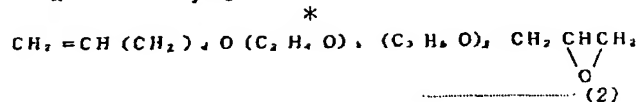
【化5】



* (式中、R、x、yおよびzは上記(1)式で定義したのと同様の意味を表す)で表される化合物と次式

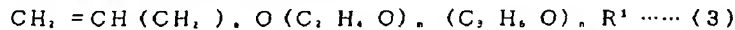
(2):

【化6】



(式中、dは0~16の整数を表し、kおよびlは上記 10※化合物および次式(3):

(1)式で定義したのと同様の意味を表す)で表される※

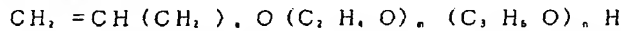


(式中、eは0ないし16の整数を表し、R¹、mおよびnは上記(1)式で定義したのと同様の意味を表す)

で表される化合物とを白金系触媒の存在下で付加反応さ★



(式中、d、kおよびlは上記(2)式で定義したのと同様の意味を表す)で表される化合物とエビクロルヒドリンとの脱塩化水素反応により得られる。 ☆



(式中、e、mおよびnは上記(3)式で定義したのと同様の意味を表す)で表される化合物とメチルクロライド等のハロゲン化アルキル類との脱塩化水素反応により得られる。

【0014】なお、これらの脱塩化水素反応により、全ての末端水酸基を封鎖させるには、反応時間を非常に長くする必要があり、経済的に好ましくないで、通常、未反応の末端水酸基が一部残された化合物が使用される。本発明の軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤は、ポリオキシアルキレン基の末端が水酸基である化合物を含 30 まない方が好ましいが、本発明の効果を損なわない程度に、一部のポリオキシアルキレン基の末端が未封鎖の水酸基であってもかまわない。本発明の効果を損なわない末端が未封鎖の水酸基であるポリオキシアルキレン基の割合は、分子中の全てのポリオキシアルキレン基の10%以下であり、好ましくは5%以下である。

【0015】また、本発明は、ポリオール、イソシアネート、触媒、発泡剤および整泡剤を含む反応混合物から軟質ポリウレタンフォームを製造する方法において、整泡剤として上記本発明の軟質ポリウレタンフォーム用整 40 泡剤をポリオール成分100重量部当り0.3重量部以上の割合で使用することを特徴とする軟質ポリウレタンフォームの製造方法に関する。

【0016】本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造において、上記(1)式で表される軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤はポリエーテルポリオール100重量部 50 に対して0.3重量部以上、好ましくは0.5~3重量部用いる。整泡剤の添加量が0.3重量部未満であると、フォームが形成しなかったり、フォームが形成してもセル流れや、フォームの不均一化などの問題が生じ、

★せることによって製造することができる。

【0012】なお、上記式(2)で表される化合物は、

例えば一般式:

☆【0013】また、上記式(3)で表される化合物は、
例えば一般式:

好ましくない。また、本発明において整泡剤の添加量の上限は特に限定されないが、3重量部より増やしても、軟質ポリウレタンフォームの性能はあまり向上しないので、経済上好ましくなく、また、フォームにクラックが生じる等の不都合が生じる場合もあるので、3重量部以下であることが好ましい。

【0017】本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造においては、上記(1)式で表される軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤の1種類を用いても良いし、2種類以上を同時に用いても良い。また、本発明に定義した軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤以外のシリコン系整泡剤(例えばポリシロキサンーポリオキシアルキレン共重合体)等を少量併用しても良い。

【0018】本発明では、従来技術で使用される軟質ポリウレタンフォームの製造に有用な周知のポリオールを用いることができる。例えばポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ダイマー酸系ポリオール、ヒマシ油系ポリオール、ポリジエン系ポリオールなどが挙げられる。特に軟質ポリウレタンフォーム製造には開始剤にエチレンオキシサイドやプロピレンオキシサイドなどのアルキレンオキシサイドを付加して得られるポリエーテルポリオールが有用で、従来より広く用いられている。特に好ましいポリエーテルポリオールは、官能基数2.5~3.5、数平均分子量2000~8000で、水酸基の30%以上が一般であるポリエーテルポリオールである。代表的な開始剤としては、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類、グリセリン、トリメチロールプロパン等のトリオール類等が挙げられるが、これらに限定されない。本発明において 50 は、これらのポリオール成分の2種類以上を同時に用い

ることができる。

【0019】本発明においては、従来技術で用いられる軟質ポリウレタンフォームの製造に有用な周知のイソシアネート化合物または2種類以上のイソシアネート化合物の混合物のいずれも適量使用できる。具体的な例としては、トルエンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート等やこれらの誘導体等が挙げられる。

【0020】本発明に使用される触媒の種類および使用量には特に制限がなく、従来技術で用いられる軟質ポリウレタンフォームの製造に有用ないずれの周知の触媒も使用できる。代表的な触媒としては第三アミン類や有機金属化合物が使用され、通常それらは併用される。具体的には第三アミン類としてビス(2, 2'-ジメチルアミノ)エチルエーテル、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N-メチルモルホリン、N-エチルモルホリン、N, N-ジメチルベンジルアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N, N', N'-テトラメチル-1, 3-ブタンジアミン、トリエタノールアミン、1, 4-ジアザビシクロ(2, 2, 2)オクタン、ヘキサメチレンテトラミン、ピリジンオキシド等が使用される。また、有機金属化合物は錫の有機誘導体が有効で、例えばジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫マレート、ジラウリル錫ジラウレート、ジオクチル錫ジラウレートが挙げられる。

【0021】本発明に使用される発泡剤は通常軟質ポリウレタンフォームの製造に用いられるものが使用される。例えば水、トリクロロフルオロメタン、ジクロロフルオロメタン、メチレンクロライド、N-メチルモルホリン、ブタン、ペンタンなどの低沸点溶媒などが使用できる。

【0022】本発明の軟質ポリウレタンフォームの製造においては、通常使用される着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、難燃剤、フィラー等の添加剤を必要に応じて適量添加しても良い。

【0023】本発明はまた、上記本発明の方法により製造された軟質ポリウレタンフォームに関する。この軟質ポリウレタンフォームは高品質で通気性が低く、圧縮強*

*度、耐衝撃性に優れ、柔軟性もあるので、緩衝材、吸音材、シーリング材、気体や液体の濾過材等として各種用途に適用される。

【0024】

【作用】本発明における新規なポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体からなる整泡剤は、上記したように高品質で通気性の低い軟質ポリウレタンフォームの製造を可能にするものであるが、これは以下に示す作用によると考えられる。まず、前記の特公平5-8211号公報における方法では、整泡剤のポリオキシアルキレン基末端の水酸基が、ポリウレタンやその原料などの官能基と反応することにより架橋し、ポリウレタンフォームの通気性を下げるものであるが、このような反応は急激に起こるので、整泡剤が、本来の整泡剤としての機能を発揮する前にウレタンポリマーに組み込まれ、プロセスレンジを狭くしていた。これに対し、本発明の整泡剤は当該のポリオキシアルキレン基の末端がエポキシ基であり、同様の反応が、水酸基の場合よりも穏やかに進行し、十分に整泡剤としての機能が持続され、その間にウレタンポリマーに組み込まれるので、安定し、かつ広いプロセスレンジで通気性の低い軟質ポリウレタンフォームを得ることができるものである。

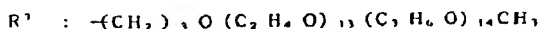
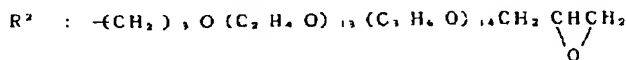
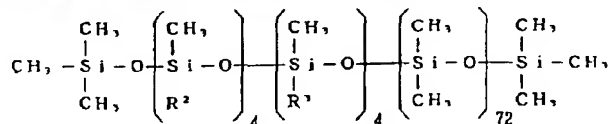
【0025】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれに限定されるものでなく、本発明の技術思想を利用する実施態様はすべて本発明の範囲に含まれるものである。なお、実施例および比較例において使用される略語の意味は以下の通りである。

【0026】ポリオールA：水酸基価57、数平均分子量3000のポリエーテルポリオールダブコ33LV：トリエチレンジアミンとジプロピレングリコールの33/67の比の混合物(三共エプロダクツ社製) TD1-80：2, 4-トリレンジイソシアネート80重量%と2, 6-トリレンジイソシアネート20重量%の混合物(日本ポリウレタン工業社製)

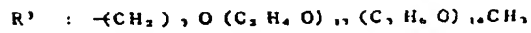
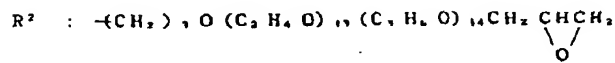
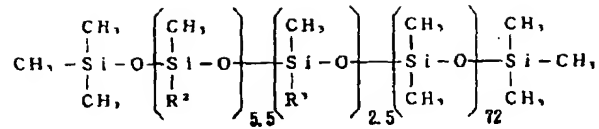
【0027】整泡剤1：次式で表される本発明のポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体

【化7】

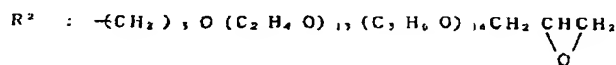
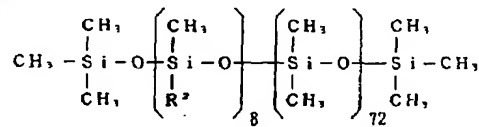


整泡剤2：次式で表される本発明のポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体

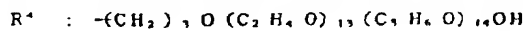
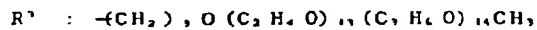
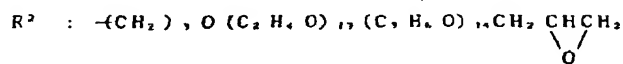
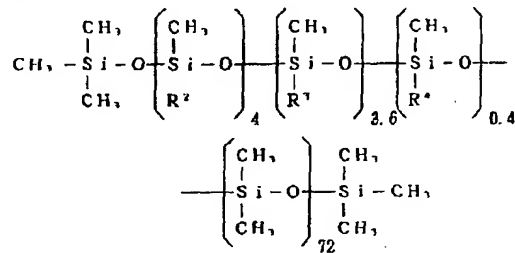
【化8】



整泡剤3：次式で表される本発明のポリシロキサン-ポ
リオキシアルキレン共重合体 ※【化9】



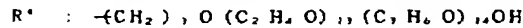
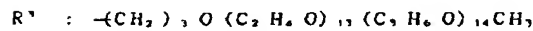
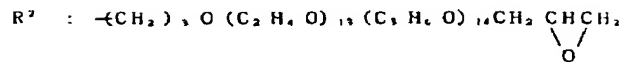
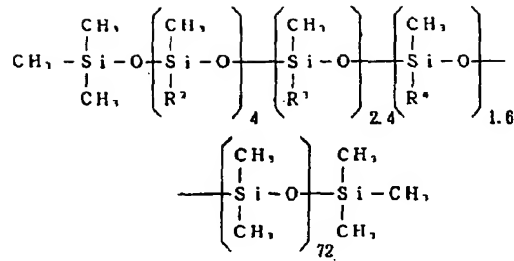
整泡剤4：次式で表される本発明のポリシロキサン-ポ ※【化10】
リオキシアルキレン共重合体 ※



【0028】整泡剤5：次式で表される本発明とは異なるポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体 40

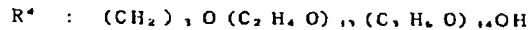
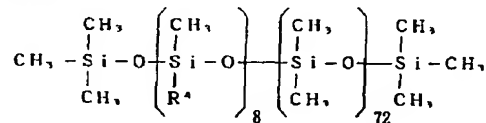
11

12



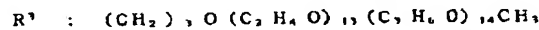
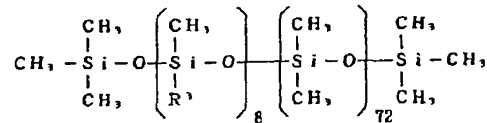
整泡剤6：次式で表される本発明とは異なるポリシロキ * 【化12】

サンーポリオキシアルキレン共重合体



整泡剤7：次式で表される本発明とは異なるポリシロキ * 【化13】

サンーポリオキシアルキレン共重合体



【0029】実施例1

ポリオールA 100.0重量部に水 5.0重量部、
N-メチルモルホリン0.6重量部、整泡剤1 1.5
重量部、ダブコ33LV 0.18重量部、メチレンジ
クロライド 8.0重量部および表1に示した量のオク
チル酸錫を加え、高速混合した。その後、直ちにTDI
-80 62.7重量部を加え、さらに高速攪拌し30
×30×30cmの箱に入れ、発泡終了後キュアオーブ

ンに入れ硬化させた。得られたポリウレタンフォームの
物性値をJIS A9514に準拠して測定し、フォー
ム状態と共に表1に示した。表1に示される様に、広い
触媒量の範囲で、フォーム状態と物性値の良好な低通気
性の軟質ポリウレタンフォームが得られた。

【0030】

【表1】

実施例No.	実施例 1				
整泡剤種類	整 泡 剤 1				
発泡No. オクチル酸錫量(重量部)	1 0.45	2 0.40	3 0.35	4 0.30	5 0.25
・フォーム状態 内部状態	良好	良好	良好	良好	良好
・フォーム物性値 密度(kg/m ³)	15.7	15.7	15.8	15.7	16.0
通気性(scfm)	0.03	0.10	0.50	1.00	1.75
セルサイズ(/2cm)	36	36	36	36	36

【0031】実施例2~4

*表3に示す。

整泡剤1を整泡剤2ないし4に代えた以外は実施例1と

【0032】

全く同様の方法でポリウレタンフォームを製造し、フォ

【表2】

ームの状態と物性値を測定した。結果を下の表2および*

実施例No.	実施例 2					実施例 3				
整泡剤種類	整 泡 剤 2					整 泡 剤 3				
発泡No. オクチル酸錫量(重量部)	6 0.45	7 0.40	8 0.35	9 0.30	10 0.25	11 0.45	12 0.40	13 0.35	14 0.30	15 0.25
・フォーム状態 内部状態	良好	良好	良好	良好	良好	クラックあり	良好	良好	良好	良好
・フォーム物性値 密度(kg/m ³)	15.6	15.7	15.6	15.8	16.0	—	15.6	15.8	15.6	16.0
通気性(scfm)	0.06	0.10	0.60	1.20	1.80	—	0.10	0.50	0.95	1.55
セルサイズ(/2cm)	36	36	36	36	36	—	36	36	36	36

【表3】

実施例No.	実施例 4				
整泡剤種類	整 泡 剤 4				
発泡No. オクチル酸錫量(重量部)	16 0.45	17 0.40	18 0.35	19 0.30	20 0.25
・フォーム状態 内部状態	クラックあり	良好	良好	良好	良好
・フォーム物性値 密度(kg/m ³)	—	15.6	15.7	15.7	16.0
通気性(scfm)	—	0.10	0.55	1.10	1.85
セルサイズ(/2cm)	—	36	36	36	36

【0033】比較例1~3

す。

整泡剤1を整泡剤5ないし7に代えた以外は実施例1と

【0034】

全く同様の方法でポリウレタンフォームを製造し、フォ

【表4】

ームの状態と物性値を測定した。結果を下の表4に示

実施例No.	比較例 1				比較例 2				比較例 3	
整泡剤種類	整泡剤 5				整泡剤 6				整泡剤 7	
発泡No. オクチル酸錫量(重量部)	21 0.45	22 0.40	23 0.35	24 0.30	25 0.45	26 0.40	27 0.35	28 0.30	29 0.35	30 0.30
・フォーム状態 内部状態	ラッパあり	良好	良好	ラッパあり	ラッパあり	良好	良好	ラッパあり	ラッパあり	ラッパあり
・フォーム物性値 密度(kg/m ³)	—	15.7	15.7	—	—	15.7	15.6	—	—	—
通気性(scfm)	—	0.08	0.09	—	—	0.08	0.09	—	—	—
セルサイズ(/2cm)	—	36	33-27	—	—	36	33-27	—	—	—

【0035】表1ないし4に示されるように、本発明の整泡剤を用いた実施例1～4では、広い触媒量の範囲で、フォーム状態と物性値の良好な低通気性の軟質ポリウレタンフォームが得られた。それに対し、本発明とは異なる整泡剤を用いた比較例1～3では、良好な物が得られなかったり、得られたとしても狭い触媒量の範囲でしか得られなかった。よって、軟質ポリウレタンフォームの製造に本発明の整泡剤を用いることにより、幅広い

【0036】実施例5

ポリオールA 100、0重量部に水 2.5重量部、整泡剤1 0.3重量部、ダブコ33LV 0.4重量部およびオクチル酸錫 0.45重量部を加え、高速混合した。その後、直ちにTDI-80 33.5重量部を加え、さらに高速攪拌し30×30×30cmの箱に入れ、発泡終了後キュアオープンに入れ硬化させた。得*

*られたポリウレタンフォームの物性値を測定し、フォーム状態と共に表5に示した。表5に示される様に、フォーム状態と物性値の良好な低通気性の軟質ポリウレタンフォームが得られた。

【0037】比較例4、5

整泡剤1を整泡剤6または整泡剤7に代えた以外は実施例5と全く同様の方法でポリウレタンフォームを製造し、フォームの状態と物性値を測定した。結果を表5に示す。表5に示される様に、本発明とは異なる整泡剤を用いた比較例では、ポリウレタンフォームが得られなかったり、実施例5よりはるかに通気性が高いポリウレタンフォームしか得られず、用いた整泡剤が通気性の低い軟質ポリウレタンフォームの製造には好ましくないことがわかった。

【0038】

【表5】

実施例No.	実施例5	比較例4	比較例5
整泡剤種類	整泡剤1	整泡剤6	整泡剤7
発泡No.	31	32	33
・フォーム状態 内部状態	良好	良好	収縮
・フォーム物性値 密度(kg/m ³)	34.4	34.8	—
通気性(scfm)	0.05	0.20	—
セルサイズ(/2cm)	42-39	42-39	—

【0039】

【発明の効果】以上詳細に説明したように、本発明の軟質ポリウレタンフォーム用整泡剤は、ポリオキシアルキレン基の全て、または一部がエポキシ基であるポリシロキサン-ポリオキシアルキレン共重合体であり、これを用いることにより、高品質で通気性の低い軟質ポリウレ

タンフォームを広いプロセスレンジで容易に安定して製造することができる。従って、本発明の低通気性を有する軟質ポリウレタンフォームは圧縮強度、耐衝撃性に優れ、柔軟性もあるので、緩衝剤、吸音材、シーリング材、気体や液体の濾過材等として好適に使用できる。

(10)

特開平 8 - 9 2 4 0 4

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁶
//C 0 8 G 18/48
101:00)
C 0 8 L 75:04

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所